

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-221975

(43)Date of publication of application : 13.12.1984

(51)Int.Cl.

H01M 10/39

(21)Application number : 58-097525

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 31.05.1983

(72)Inventor : SHIMIZU YASUTOSHI

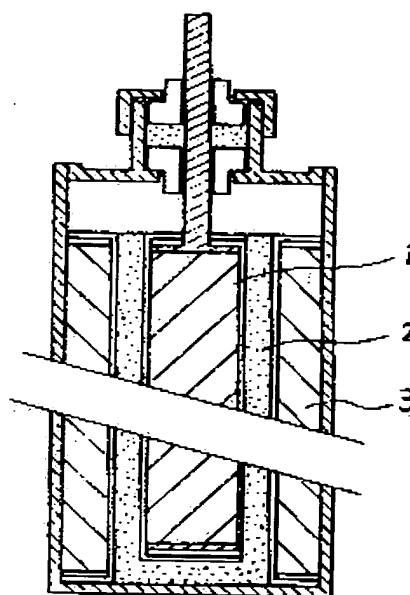
(54) PRODUCTION PROCESS FOR POSITIVE ELECTRODE OF BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a positive plate of a molten salt secondary battery with great mechanical strength and high conductivity, by mixing together raw material powder whose principal ingredient is iron powder and iron disulfide powder, pressure-molding this mixture, then heating the molded substance in an inert atmosphere.

CONSTITUTION: Iron disulfide powder or iron disulfide powder plus iron powder, and electrolyte powder are mixed to make a mixture, which is pressure-molded under a lower pressure than the molding pressure of a conventional process and then heated in an inert atmosphere. Thus, there can be obtained a plate with mechanical strength equal to or higher than that of a plate which is molded under a higher pressure of more than 100MPa of the conventional process.

Furthermore, this plate has high conductivity, and the internal resistance of the battery which uses this plate as a positive plate is small, so that a high discharge voltage can be produced from said battery. Consequently, its energy density could be made great.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—221975

⑤ Int. Cl.³
H 01 M 10/39

識別記号

庁内整理番号
8424—5H

⑬ 公開 昭和59年(1984)12月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑤ 電池の正極の製造方法

① 特 願 昭58—97525

② 出 願 昭58(1983)5月31日

⑦ 発 明 者 清水康利

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

場町1番地日本電池株式会社内

④ 出 願 人 日本電池株式会社

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

場町1番地

⑧ 代 理 人 弁理士 鈴木彬

明 細 書

1. 発明の名称

電池の正極の製造方法

2. 特許請求の範囲

硫化鉄を正極活物質に用いる電池において、二硫化鉄粉末と鉄粉末あるいは二硫化鉄粉末と鉄粉末及び電解質粉末を混合し、必要形状に加圧成形した後、不活性雰囲気下で加熱して、二硫化鉄と鉄を反応させ、硫化鉄を形成させることを特徴とする電池用正極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、原料粉末を混合し、加圧成形した後、不活性雰囲気下で加熱するという簡単な工程で、大きな機械的強度を有し、極板の成形密度も高く、さらに本発明による製造法で作った正極板は従来までの方法による物に比べ極板の伝導度が高く、そのため電池の内部抵抗を小さくでき、電池のエネルギー密度を大きくするといった利点を有する層状二次電池用正極板を製造する方法を提供するものである。

従来、負極にリチウムあるいはリチウム合金を用い、正極に硫化鉄を活物質として用いる層状二次電池用正極板の製造には、硫化鉄粉末あるいは硫化鉄粉末と電解質粉末の混合物を室温で加圧成形する方法が採られてきた。しかしこの従来法により正極板を組立て時の取扱いで破損等のないよう強固に成形するためには100 MPa以上の成形圧力を必要とするため、加圧機、金型などに大型の装置を必要とするといった欠点があった。

また、従来法により成形した正極では、活物質である硫化鉄粒子の接触抵抗のため、活物質層の電気抵抗が高く、これを改善するため極板内に集電体を配置する必要があった。正極板への集電体挿入は正極板を二分割してそれぞれ加圧成形した後、集電体を中心に両側に極板を配する構造となったり、ハニカム構造の集電体と共に活物質粉末等を加圧成形するといった方法により行っていた。このため従来法による正極板の製造は工程が煩雑であった。

本発明はこれらの欠点を改善するもので、二硫

硫化鉄粉末と鉄粉末あるいは二硫化鉄粉末と鉄粉末及び電解質粉末を混合し、従来法による成形圧より低い圧力で加圧成形した後、不活性雰囲気下で加熱するという簡単な工程で、従来法の100 MPa以上もの高圧で成形した極板と同等あるいはそれ以上の機械的強度を示す極板が製造でき、さらに本発明による製造法で、従来法による極板より高い伝導率を持つすぐれた正極板を提供するものである。

以下その実施例について詳述する。

電池試験に先立ち、本発明による二硫化鉄粉末と鉄粉末の不活性雰囲気中高温での反応を確認するため示差熱分析、熱重量分析及びX線回折による結晶系の同定を行った。二硫化鉄粉末と鉄粉末をモル比で1:1あるいは鉄を過剰に加えて十分混合し、不活性雰囲気下で加熱すると、560℃に二硫化鉄と鉄の反応と思われる加熱のピークが観察され、反応生成物はX線回折により硫化鉄であった。なお当該反応にともなう重量減少は認められず、反応生成物は多孔質の焼結体となることがわかった。

雰囲気中で580℃に1時間加熱して成形した。この正極板は、従来法の硫化鉄粉末に15重量部電解質粉末を添加し、ハニカム形状の集電体に充填した後、100 MPaで加圧成形し、板状とした極板に較べ十分大きな強度を有し、電池組立て作業中、従来法の極板に見られた活物質の脱落等の不具合は生じなかった。(2)は窒化ホウ素フェルトを用いたセパレータで(3)はリチウム-アルミニウム合金を活物質とする負極である。負極は従来法と同様にハニカム形状の集電体中にリチウム-アルミニウム合金粉末と電解質粉末15重量部を充填し、100 MPaで加圧成形して極板とした。

電解質には54重量部塩化リチウム-46重量部塩化カリウムの溶融塩を用いた。電池の作動温度は470℃とした。なお、正極の容量は25 Ahとし、負極容量は正極の1.3倍とした。

従来法により成形した正極板を用いた電池においては、正極の充填密度を1.4 Ah/cm²以上にすると、電池の内部抵抗は減少するものの、正極活物質の利用率が大きく低下してしまい、電池のエネ

本方法により硫化鉄の焼結体が得られることで、従来法の硫化鉄粉末を加圧成形した極板に較べ、極板の強度が向上し、さらに硫化鉄の粒子間の接触抵抗が軽減し、極板の伝導率が向上することが十分に予想される。そこで、二硫化鉄粉末と鉄粉末を混合後、成形密度が1.8 Ah/cm²になる塊成形し不活性雰囲気下580℃で30分加熱後交流四端子法により伝導率を測定した。電池の作動温度である470℃においては、本発明による製法の活物質層の伝導率は $0.6 \times 10^{-8} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ で、従来法の硫化鉄粉末を1.8 Ah/cm²の密度に成形した極板の活物質層の $0.8 \times 10^{-8} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ の2倍もの値を示した。

以上の予備実験から明らかのように本発明による正極の製法は極めて有効である。

そこで、第1図に示すような本発明の製法による正極を用いたリチウム-硫化鉄電池を組み、充放電実験を行った。図において(1)は本発明の製法による正極板で、硫化鉄粉末と鉄粉末をモル比において鉄をわずかに過剰として、混合後40 MPaで加圧成形し、不活性

ルギー密度を大きくできないという問題があった。しかし、本発明により製造した正極板を用いた電池では、正極板の充填密度を1.8 Ah/cm²と高くしても8時間率の充放電において80%以上もの正極利用率が達成でき、さらには従来法による電池より、電池の内部抵抗が小さいため、放電電圧が高く取れ、そのためエネルギー密度をより大きくすることができた。

以上の説明及び実施例から明らかなように、本発明による正極の製造法は、成形圧力を従来法の半分に以下に低下させることが可能で、本発明による製造法で作成した極板を用いた電池においては従来法による極板を用いた電池に較べ、電池の内部抵抗が小さくなり、エネルギー密度をより大きくすることができる、という優れた正極の製造方法を提案するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による製造方法で作成した正極を用いた電池の一実施例を示す断面図である。

1 …… 正 極 , 2 …… セパレータ ,

代理人 井 畑 士 鈴 木



図 1

